

**PRODUCTION OF THERMOSETTING RESIN COMPOSITION AND LAMINATED BOARD**

**Patent number:** JP5140264  
**Publication date:** 1993-06-08  
**Inventor:** OTAKE RIICHI; SHIMANE YOSHINORI; SEKIGUCHI HISAFUMI; KITAZAWA SEIICHI; HAYASHI MUNEKAZU; DEMURA SATOSHI  
**Applicant:** DAINIPPON INK & CHEMICALS  
**Classification:**  
**- international:** H05K1/03; H05K1/03; (IPC1-7): C08F299/02; C08G59/16; C08G59/42; C08G59/68  
**- european:**  
**Application number:** JP19900292468 19901030  
**Priority number(s):** JP19900178070 19900705

**Report a data error here**

**Abstract of JP5140264**

**PURPOSE:**To produce the subject compsn. which allows, over a long time, the stable production of a laminated board excellent in the resistance to water absorption and soldering heat by compounding a specific epoxy-vinyl ester resin with a polybasic acid anhydride, a polymn. initiator, and a latent cure accelerator. **CONSTITUTION:**An epoxy resin is reacted with an unsatd. monobasic acid in a molar ratio of the carboxyl groups of the acid to the epoxy groups of the resin of 0.05-0.6 to give an epoxy-vinyl ester resin, which is compounded with a polybasic acid anhydride, a polymn. initiator, and a latent cure accelerator. An esp. pref. epoxy-vinyl ester resin is one in which the monobasic acid has been combined with a part of epoxy groups of the epoxy resin and which has a high content of molecules having both vinyl and epoxy groups.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-140264

(43)公開日 平成5年(1993)6月8日

(51)Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 G 59/16	NHW	8416-4 J		
C 0 8 F 299/02	MRV	7442-4 J		
C 0 8 G 59/42	NHY	8416-4 J		
59/68	NKL	8416-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数12(全 8 頁)

(21)出願番号	特願平2-292468	(71)出願人	999999999 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22)出願日	平成2年(1990)10月30日	(72)発明者	大竹 利一 千葉県市原市辰巳台東4-4
(31)優先権主張番号	特願平2-178070	(72)発明者	島根 義徳 千葉県船橋市本中山4-4-3-1014
(32)優先日	平2(1990)7月5日	(72)発明者	関口 尚史 千葉県千葉市大宮台5-6-10
(33)優先権主張国	日本(JP)	(72)発明者	北沢 清一 千葉県市原市西広474-2
		(74)代理人	弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物および積層板の製法

(57)【要約】

電子出願以前の出願であるので  
要約・選択図及び出願人の識別番号は存在しない。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とを、エポ

キシ樹脂中のエポキシ基1個に対して不飽和一塩基酸中のカルボキシル基の数が0.05~0.6個となる比率で反応させて得たエポキシビニルエステル樹脂(A)と、多塩基酸無水物(B)と、重合開始剤(C)と、潜在性硬化促進剤(D)とを含有してなることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 潜在性硬化促進剤(D)が、アミン系化合物とエポキシ基を有する化合物との付加物をイソシアネート基を有する化合物で表面処理してなるものである請求項1記載の組成物。

【請求項3】 エポキシビニルエステル樹脂(A)が、該

エポキシビニルエステル樹脂(A)と多塩基酸無水物(B)との反応を促進させないエステル化触媒の存在下でエポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とを反応させて得たものである請求項1又は2記載の

組成物。

【請求項4】 エステル化触媒がホスフィン誘導体である

請求項3記載の組成物。

【請求項5】 多塩基酸無水物(B)が、メチルヘキサヒ

ドロ無水フタル酸である請求項1、2、3又は4記載の組成物。

【請求項6】 更に重合性ビニルモノマー(E)を反応性

希釈剤として含有し、かつ重合性ビニルモノマー以外の溶剤を含まない液状樹脂組成物である請求項5記載の組成物。

【請求項7】 エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とを、エポ

キシ樹脂中のエポキシ基1個に対して不飽和一塩基酸中のカルボキシル基の数が0.05~0.6個となる比率で反応させて得たエポキシビニルエステル樹脂(A)と、多塩基酸無水物(B)と、重合開始剤(C)と、潜在性硬化促進剤(D)とを含有してなる熱硬化性樹脂組成物(I)を、繊維質基材に含浸させた後、加熱硬化させることを特徴とする積層板の製法。

【請求項8】 潜在性硬化促進剤(D)が、アミン系化合物とエポキシ基を有する化合物との付加物をイソ

シアネート基を有する化合物で表面処理してなるものである請求項7記載の製法。

【請求項9】 エポキシビニルエステル樹脂(A)が、該

エポキシビニルエステル樹脂(A)と多塩基酸無水物(B)との反応を促進させないエステル化触媒の存在下でエポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とを反応させて得たものである請求項7又は8記載の製法。

【請求項10】 エステル化触媒がホスフィン誘導体である

請求項9記載の製法。

【請求項11】 多塩基酸無水物(B)が、メチルヘキサヒ

ドロ無水フタル酸である請求項7、8、9又は10記載の製法。

【請求項12】 更に重合性ビニルモノマー(E)を反応

性希釈剤として含有し、かつ重合性ビニルモノマー以外の溶剤を含まない液状樹脂組成物である請求項11記載の製法。

20 【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明は、プリント回路基板等に有用な積層板に用いる熱硬化性樹脂組成物およびこれを用いた積層板の製法に関し、特に貯蔵安定性に優れた熱硬化性樹脂組成物およびこれを用いて得られる吸水性、ハンダ耐熱性等に優れた積層板の製法に関する。

〔従来の技術〕

プリント回路用基板として使用されるガラスエポキシ系積層板は、Bステージ化されたプリプレグを経た後、加熱加圧成形により製造されており、エポキシ樹脂硬化剤として耐熱性、電気的特性等に優れた多塩基酸無水物を使用することが知られている。

上記の加熱加圧成形には長時間を要し、生産性に問題があるため、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤に、1分子中に少なくとも2個以上の不飽和基を有する樹脂と重合開始剤を加えて成形性を向上させたプリプレグの製造方法が提案されている(特開昭62-285929号公報)。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上記の方法では、1分子中に少なくとも2個以上の不飽和結合を有する樹脂が使用されているため、得られるプリプレグの硬化性は速いものの、最終硬化物の積層板の物性としては、耐熱性が十分でなく、しかも使用する硬化性樹脂組成物の貯蔵安定性が十分でないという課題を有している。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らはこの様な状況を鑑みて鋭意研究した結果、エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とを、エポキシ樹脂中のエポキシ基1個に対して不飽和一塩基酸中のカルボキシル基の数が0.05～0.6個となる比率で反応させて得たエポキシビニルエステル樹脂を潜在性硬化促進剤と組み合わせて用いる熱硬化性樹脂組成物は、貯蔵安定性が改善されるため、吸水率やハンダ耐熱性に優れた積層板が長時間に亘って安定して製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、

エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とを、エポキシ

樹脂中のエポキシ基1個に対して不飽和一塩基酸中のカルボキシル基の数が0.05～0.6個となる比率で反応させて得たエポキシビニルエステル樹脂(A)と、多塩基酸無水物(B)と、重合開始剤(C)と、潜在性硬化促進剤(D)とを含有してなることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物、および

エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とを、エポキシ樹脂中のエポキシ基1個に対して不飽和一塩基酸中のカルボキシル基の数が0.05～0.6個となる比率で反応させて得たエポキシビニルエステル樹脂(A)と、多塩基酸無水物(B)と、重合開始剤(C)と、潜在性硬化促進剤(D)とを含有してなる熱硬化性樹脂組成物(I)を、繊維質基材に含浸させた後、加熱硬化させることを特徴とする積層板の製法を提供するものである。

本発明で用いるエポキシビニルエステル樹脂(A)としては、エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とを、エポキシ樹脂中のエポキシ基1個に対して

不飽和一塩基酸中のカルボキシル基の数が0.05～0.6個となる比率でエステル化反応させて得たものがいずれも使用でき、なかでもエポキシ基1個に対するカルボキシル基の数が0.2～0.6個となる比率でエステル化反応させて得たものが好ましい。

エポキシ樹脂中のエポキシ基1個に対する不飽和一塩基酸中のカルボキシル基の数が0.05個より少ない場合には、含浸用樹脂組成物を繊維質基材に含浸させたものを用いて最終的に加熱成形する際に、エポキシ基の反応に先立って起こるビニル基に基づく重合による硬化の寄与が小さく、加熱成形時に含浸した樹脂が流れ過ぎるので好ましくなく、逆に0.6個より多い場合には一分子中にエポキシ基とビニル基の両方を有する成分が少な

くなり、ビニル基のみを有する成分が増えるためビニル基を付加したエポキシ化合物とこれを付加しないエポキシ化合物の多塩基酸無水物(B)等を介した架橋反応が減少し、ガラス転移温度(Tg)が低下するので好ましくない。

したがって、本発明で用いるエポキシビニルエステル樹脂としては、エポキシ樹脂中のエポキシ基の一部に不飽和一塩基酸が付加され、一分子中にビニル基とエポキシ基の両方を有するものの含有率が多いものがなかでも好ましい。

通常、エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸のエステル化触媒として、第3級アミン、第4級アンモニウム塩、第3級又は第4級アミノ基を有するイオン交換樹脂、トリアルキルヒドラゾニウム塩、チオエーテル、スルホニウム塩、ホスフィン誘導体および4級ホスホニウム塩等のリン系化合物などが挙げられ、本発明ではいずれのエステル化触媒を用いたものであってもエポキシビニルエステル樹脂(A)として使用できるが、なかでもエポキシビニルエステル樹脂(A)と多塩基酸無水物(B)との反応、すなわち該(A)中の水酸基と該(B)中の酸無水物基との反応を促進しない触媒、好ましくはリン系化合物、特に好ましくはホスフィン誘導体の存在下でエステル化反応させて得たエポキシビニルエステル樹脂が、これを含有

してなる硬化性樹脂組成物の貯蔵安定性を著しく向上させるので特に好ましい。

上記エステル化反応は通常60～140℃、好ましくは80～120℃の温度範囲で行なわれるが、特に限定されるものではない。

上記エポキシビニルエステル樹脂(A)を得るために用いるエポキシ樹脂として代表的なものを挙げれば、エピクロルヒドリン又はβ-メチルエピクロルヒドリンとビスフェノールA、ビスフェノールF又はビスフェノールSとから得られるエポキシ樹脂；フェノール又はアルキルフェノール・ノボラック樹脂のポリグリシジルエーテル類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン又はビスフェノールAのエチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイドの付加物の如き多価アルコールのポリグリシジルエーテル類；アジピン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロ

フタル酸又はダイマー酸の如きポリカルボン酸のポリグリシジルエステル酸；シクロヘキササン又は

その誘導体を過酢酸などでエポキシ化させることにより得られるシクロヘキサン系のエポキシ化合物類(3,4-エポキシ-6-メチル-シクロヘキシル-3,4-エポキシ-6-メチル-シクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-シクロヘキサンカルボキシレート、1-エポキシエチル-3,4-エポキシシクロヘキサンなど)；シクロペンタジエンもしくはジシクロペンタジエン又はそれらの誘導体を過酢酸などでエポキシ化させることにより得られるシクロペンタジエン系のエポキシ化合物類(シクロペンタジエンオキシライド、ジシクロペンタジエンオキシライド、2,3-エポキシシクロペンチルエーテルなど)；リモネンジオキシライド；あるいはヒドロキシ安息香酸のグリシジルエーテルエステルなどがあり、単独あるいは二種以上を混合して用いる。

また、エポキシビニルエステル樹脂(A)を得

るために用いる不飽和一塩基酸として代表的なものは、アクリル酸、メタクリル酸、桂皮酸、クロトン酸、モノメチルマレート、モノプロピルマレート、モノブチルマレート、ソルビン酸又はモノ(2-エチルヘキシル)マレートなどがあるが、これらは単独でも二種以上の混合においても用いることができる。

更に、エポキシビニルエステル樹脂(A)を得る際には、反応中のゲル化を防止する目的や生成物の保存安定性あるいは硬化性の調整の目的でそれぞれ重合禁止剤を使用することが推奨される。

かかる重合禁止剤として代表的なものを挙げれば、ハイドロキノン、p-tert-ブチルカテコール、モノ-tert-ブチルハイドロキノンの如きハイドロキノン類；ハイドロキノンモノメチルエーテル、ジ-tert-ブチルフェノールの如きフェノール類；p-ベンゾキノン、ナフトキノン、p-トルキノンの如きキノン類；又はナフテン酸銅の如き銅塩などがある。

エポキシビニルエステル樹脂(A)は、ケトン

類、エステル類の溶剤に溶解して用いても良いが、重合性ビニルモノマー(E)のみを用いることが好ましい。この場合の重合性ビニルモノマーとしては、例えばスチレン、ビニルトルエン、t-ブチルスチレン、クロルスチレンもしくはジビニルベンゼンの如きスチレンおよびその誘導体；エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メ

タ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートもしくは2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートの如き(メタ)アクリル酸の低沸点エステルモノマー類；又はトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレートもしくは1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレートの如き多価アルコールの(メタ)アクリレート類などが挙げられ、

なかでも粘度が低い点でスチレン、ビニルトルエン、(メタ)アクリル酸の低沸点エステルモノマー類が好ましい。

本発明で用いる多塩基酸無水物(B)として代表的なものを挙げれば、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水ナジック酸、無水メチルナジック酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マイレン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、ドデセニル無水コハク酸、無水クロレンジック酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、無水シクロペンタテトラカルボン酸、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、エチレングリコールビストリメリット無水物又はグリセリントリメリット無水物などがあり、これらは単独あるいは二種以上混合して用いる。好ましいものとしては、例えばメチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチル

テトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸等の液状の酸無水物が挙げられ、なかでも特に貯蔵安定性の優れた熱硬化性樹脂組成物が得られる点でメチルヘキサヒドロ無水フタル酸が特に好ましい。また、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸等の固形の酸無水物を液状の酸無水物で溶解したものも好ましく用いられる。

本発明で用いる重合開始剤(C)としては、例えばシクロヘキサノンパーオキシライド、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシライド、メチロネキサノンパーオキシライド、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、クメンハイドロパーオキシライド、ジクミルパーオキシライド、ラウロイルパーオキシライド、3,3,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシライド、ベンゾイルパーオキシライド、ジ-ミリスチルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシ

(2-エチルヘキサノエート)、t-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルヘキサノエート、t-

ブチルパーオキシベンゾエート、クミルパーオキシオクトエートなどの有機過酸化物が挙げられる。

本発明で用いる潜在性硬化促進剤(D)としては、例えば、(a)エポキシ樹脂とアミン系化合物を混合し、直ちに冷凍して反応を停止させた冷凍型潜在性硬化促進剤、(b)アミン系化合物をマイクロカプセル化したマイクロカプセル型潜在性硬化促進剤、(c)モノキュラーシープに化合物を吸着させたモノキュラーシープ型潜在性硬化促進剤、(d)アミン系化合物とエポキシ基を有する化合物との付加物をイソシアネート基を有する化合物で表面処理してなるも潜在性硬化促進剤等が挙げられ、なかでも取扱いが容易で作業性が高く、加熱時の硬化促進効果が適当で、物性の低下がない点で上記(d)の潜在性硬化促進剤が特に好ましい。

上記(d)の潜在性硬化促進剤を得るのに用いるアミン系化合物としては、例えばエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジプロピレン

ジアミン、ジエチルアミノプロピルアミン等の脂肪族アミン、メンセンジアミン、イソフォロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、N-アミノエチルピペラジン等の脂環式アミン、メタキシレンジアミン、テトラクロロ-p-キシレンジアミン等の芳香環を含む脂肪族アミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ビスアミノメチルジフェニルメタン等の芳香族アミン、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物などが挙げられる。

また、エポキシ基を有する化合物としては、エポキシ基を1個以上有する化合物がいずれも使用でき、例えば脂肪族グリシジルエーテル、芳香族

グリシジルエーテル、グリシジリアルキレート等のモノエポキシ化合物、前記のエポキシ樹脂等が挙げられ、なかでも無溶剤液状又は固型のエポキシ樹脂が好ましい。

アミン系化合物とエポキシ化合物との付加物は、

例えば従来公知の一般的方法で得ることができる。アミン系化合物とエポキシ化合物との反応比は、アミン系化合物の活性水素1個に対してエポキシ基の数が1.0~1.5個、好ましくは1.2~1.4個となる比率である。付加反応は無溶剤で行なってもよいが、適当な溶剤にアミン系化合物を溶解し、エポキシ化合物を滴下又は分割添加する方法等が通常用いられる。溶剤は、芳香族系溶剤、ケトン系溶剤が好ましく、例えばトルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。無溶剤で付加反応させた場合は、得られた付加物を所要の粒子サイズに粉碎して用いる。溶剤中で付加反応させる場合は、反応終了後、スプレードライ方式で噴霧乾燥する方法、溶剤を除去して粉碎する方法等が採用される。粒子

径は、通常30μm以下であり、好ましくは0.1~10μm、特に好ましくは1~6μmである。30μm以上では分散性に問題が生じ易い。

20 更に、イソシアネート基を有する化合物としては、例えば芳香族又は脂肪族モノイソシアネート、芳香族又は脂肪族ポリイソシアネート、ポリオールとポリイソシアネートの付加物であるポリイソシアネート、ポリイソシアネートと水との反応で得られるビュレット型ポリイソシアネート、環化重合型ポリイソシアネート等が挙げられ、具体的にはフェニルイソシアネート、トリルイソシアネート等のモノイソシアネート化合物、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、イソプロピリデンシクロヘキシルイソシアネート、リジンイソシアネート、トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、トリレンジイソシアネートとペンタエリスリトールの付加物、トリレンジイソシアネートと

ポリエチレングリコールの付加物、トリレンジイソシアネートとポリプロピレングリコールの付加物、ヘキサメチレンジイソシアネートとポリエチレンアジベートのプレポリマー等のポリイソシアネート化合物等が挙げられる。なかでも芳香族又は脂肪族ポリイソシアネートおよびポリオールとポリイソシアネートの付加物であるポリイソシアネートが好ましい。

アミン系化合物とエポキシ化合物との付加物をイソシアネート基を有する化合物で表面処理する方法は、特に限定されないが、例えば粉末状の上記付加物を溶解しない溶剤、例えばトルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン等に、ま

ず所定量のイソシアネート基を有する化合物を溶解させ、次いで上記粉末状の付加物をこの中に分散させ、表面処理して、溶剤を飛散、乾燥する方法等が挙げられる。イソシアネート基を有する化合物の使用量は、上記付加物100重量部に対し通常0.5～20重量部、好ましくは0.0～10重量部である。

本発明の熱硬化性樹脂組成物(I)とは、前記(A)～(D)の各成分を必須成分として用い、必要に応じて重合性ビニルモノマー(E)、その他の溶剤、更には内部離型剤、顔料、充填剤等の添加剤等を加えてなる組成物であって、かつ繊維質基材に含浸可能なものを言う。尚、固型の成分は、含浸に際して、必ずしも液状成分中に溶解又は熔融させて用いる必要はなく、液状成分中に粉末状で分散させて用いてもよい。

また、重合開始剤(C)の添加量は、エポキシビニルエステル樹脂(A)100重量部に対して、通常0.1～5重量部、好ましくは0.5～3重量部である。

更に潜在性硬化促進剤(D)の添加量は、多塩基酸無水物(B)100重量部に対して、通常0.1～10重量部、好ましくは0.5～5重量部である。

本発明の熱硬化性樹脂組成物(I)に必要なに応じて加えられる充填剤は、要求性能、作業条件などにより適宜選択されるが、例を挙げると水酸化

アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、コロイダルシリカ、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、マイカ、タルク、二酸化チタン、石英粉末、ケイ酸ジルコニウム、ガラス粉末、アスベスト粉末、ケイ藻土、三塩化アンチモンなどがある。

本発明の熱硬化性樹脂組成物(I)を得るに際しての各成分の配合方法および配合順序は特に限定されるものではないが、液状成分を混合した後、固型の成分を粉末状で添加して、分解又は溶解させる方法が好ましい。

他方、本発明で用いる繊維質基材として代表的なものを挙げれば、ガラス繊維、炭素繊維または芳香族ポリアミド系繊維などであり、なかでもガラス繊維が好ましい。これらのうちガラス繊維としては、その原料面から、E-ガラス、C-ガラス、A-ガラスおよびS-ガラスなどが存在しているが、本発明においてはいずれの種類のものも適用できる。

これらの繊維質基材は、その形状によりロービング、チョップドストランドマット、コンティニ

アスマット、クロス、不織布、ロービングクロス、サーフェシングマットおよびチョップドストランドがあるが、上掲した如き種類や形状は、目的とする成形物の用途および性能により適宜選択されるものであって、必要によっては二以上の種類または形状からの混合使用であってもよい。なかでもクロス、不織布が好ましい。

本発明の熱硬化性樹脂組成物(I)を用いて、積層板を得る方法としては、例えば、①繊維質基材に該硬化性樹脂組成物(I)を含浸させ、所定枚数重ね合せ、更にその上下両面と金属箔および/又はカバーフィルムで被覆し、必要に応じて予備加熱し、次いで加熱効果させる方法、②繊維質基材に熱硬化性樹脂組成物(I)を含浸させ、乾燥炉内で重合性ビニルモノマーを除去しつつB-ステージ化し、次いでこのB-ステージ化物を所定枚数重ね合せ、加熱硬化させる方法、などが挙げられる。

上記①、②での加熱硬化は連続加熱炉内で無圧下で行なわれても良いし、連続ダブルベルトプレ

スで、連続的に加熱加圧成形されても良い。また①の予備加熱後の積層体又は②のB-ステージ化後のB-ステージ化物を裁断し、パッチワイスで加熱加圧成形されても良い。①の予備加熱および②のB-ステージ化は、通常70～150℃の温度範囲で行なわれ、加熱硬化は双方とも130～190℃で行なわれる。加熱加圧成形の場合は、通常5～40kg/cm<sup>2</sup>の圧力下で行なわれる。

#### 30 <実施例>

次に本発明を製造例、実施例および比較例を挙げ更に具体的に説明する。尚、例中の部および%は特に断りのない限りはすべて重量基準である。

#### 製造例1〔エポキシビニルエステル樹脂(A)の製造〕

ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの反応により得られたエポキシ当量190なるエポキシ樹脂273部と、テトラプロモビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの反応により得られたエポキシ当量370なるエポキシ樹脂582部と、メタアクリル酸107部と、ハイドロキノン0.3

部と、トリフェニルホスフィン0.4部とを110℃で酸価が0.2に達するまで反応させ、次いでステレンモノマーで希釈溶解し、樹脂分80%、エポキシ当量670のエポキシビニルエステル樹脂(A-1)を得た。

#### 製造例2〔同上〕

メタアクリル酸の使用量を54部に変更した以外は製造例1と同様にして、樹脂分80%、エポ

キシ当量460のエポキシビニルエステル樹脂(A-2)を得た。

#### 製造例3〔同上〕

トリフェニルホスフィン0.4部の代わりにトリ-n-ブチルホスフィン0.4部を用いた以外は、製造例1と同様にして、樹脂分80%、エポキシ当量665のエポキシビニルエステル樹脂(A-3)を得た。

#### 製造例4〔同上〕

トリフェニルホスフィン0.4部の代わりにトリエチルアミン0.4部を用いた以外は製造例1と同様にして、樹脂分80%、エポキシ当量670の

エポキシビニルエステル樹脂(A-4)を得た。

#### 製造例5〔潜在性硬化促進剤(D)の製造〕

ビスフェノールAとエビクロルヒドリンとの反応により得られたエポキシ当量190なるエポキシ樹脂と2-メチルイミダゾールとをキシレン中で120℃で1.5時間反応させて付加物(反応モル比1:2)を得、溶剤を分離して、更に乾燥した。次いで微粉砕して平均粒径4.0μmの粉末を得た。

この粉末100部をヘキサシラン250部に分散させ、60℃加熱攪拌下にキシレンジイソシアネート3部を添加し、1時間攪拌をつづけ、その後濾過し、減圧乾燥して表面処理された硬化促進剤(D-1)を得た。

#### 実施例1～5および比較例1～2

第1表記載の配合で熱硬化性樹脂組成物(I-1)～(I-5)および(I'-1)～(I'-2)を調製した。

次いで、直ちに上記樹脂組成物(I-1)～(I-5)および(I'-1)～(I'-2)の

それぞれを厚さ0.18mm、幅1050mmの長尺のガラスクロスに該樹脂組成物の含有率が45%になる様に含浸せしめ、これをそれぞれ8枚ずつ重ね合せ、更に厚さ35μm銅箔をその上下に重ね合せ、110℃の加熱炉で4分間加熱しながら搬送し、次いで170℃に加熱されたダブルベルトプレス機で20kg/cm<sup>2</sup>の圧力で10分間加熱加圧成形した後、1000mm×1000mmに裁断し、次いで170℃で50分間後硬化して、厚さ1.6mmの積層板(II-1)～(II-5)および(II'-1)～(II'-2)にそれぞれ20枚ずつ得た。

更に、調製後、吸湿のない様に密閉した状態で

室温で10時間放置させた熱硬化性樹脂組成物(II-1)～(II-5)および(II'-1)～(II'-2)を用いた以外は、上記と同様にして積層板(III-1)～(III-5)および(III'-1)～(III'-2)をそれぞれ20枚得た。

次いで、得られた積層板(II-1)～(II-5)、(II'-1)～(II'-2)、(III-1)～(III-5)および(III'-1)～(III'-2)

- 10 を用い、以下の様にして成形時の樹脂流出量、吸水率およびハンダ耐熱性について測定したところ、実施例1で得た積層板(II-1)～(II-5)と(III-1)～(III-5)は、測定結果に大きな差がなく、実施例1～5の熱硬化性樹脂組成物が貯蔵安定性に優れていることを示していたが、比較例1～2で得た積層板(II'-1)～(II'-2)と(III'-1)～(III'-2)は、測定結果に大きな差があり、比較例1～2の熱硬化性樹脂組成物が貯蔵安定性に劣ることが確認された。

- 20 測定結果を第2表に示す。

・樹脂流出量(%) =  $(W_0 - W_1) / W_0 \times 100$  にて算出し、平均値で示した。

(ただし、 $W_0$ は樹脂組成物含有率45%、寸法1000mm×1000mmの樹脂含浸基材8枚の重量、 $W_1$ は加熱加圧成形して得た寸法1000mm×1000mmの積層板から銅箔重量を差し引いた重量である。)

・吸水率(%) : 25mm×50mmに切断した積層板の片面の銅箔をエッチングで除去した後、120

- 30

℃、2気圧の条件で4時間プレッシャークッカーテストを行い、次式に基いて吸水率を算出し、平均値で示した。

$$W' - W$$

$$\text{吸水率}(\%) = \frac{W' - W}{W} \times 100$$

(ただしWはテスト前の積層板重量、 $W'$ はテスト後の積層板重量である。)

・ハンダ耐熱性 : 上記プレッシャークッカーテスト後の積層板の表面の水分をよく拭き取った後、JIS C-6481に準じて測定し、以下の基準で評価した。

○ : ハンダ耐熱性不良の試料全くなし。

△ : ハンダ耐熱性不良の試料1/4未満あり。

× : ハンダ耐熱性不良の試料1/4以上あり。



第 1 表

項 目	実 施 例					比 較 例	
	1	2	3	4	5	1	2
樹 脂 組 成 物 名 称	(I-1)	(I-2)	(I-3)	(I-4)	(I-5)	(I'-1)	(I'-2)
エポキシビニルエステル樹脂(A-1)	78.6	-	-	-	78.6	78.6	-
~ (A-2)	-	71.8	-	-	-	-	-
~ (A-3)	-	-	78.6	-	-	-	-
~ (A-4)	-	-	-	78.6	-	-	78.6
メチルテトラヒドロ無水フタル酸	18.9	25.8	18.9	18.9	-	18.9	18.9
メチルヘキサヒドロ無水フタル酸	-	-	-	-	18.9	-	-
ベンゾイルパーオキシド	0.65	0.60	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65
潜在性硬化促進剤(D-1)	2.0	1.8	2.0	2.0	2.0	-	-
1-エチル-4-メチルイミダゾール	-	-	-	-	-	0.5	0.5

第 2 表

項 目	実 施 例									
	1		2		3		4		5	
積層板の名称	(II-1)	(II-1)	(II-2)	(II-2)	(II-3)	(II-3)	(II-4)	(II-4)	(II-5)	(II-5)
樹脂吐出量(%)	3.5	3.4	3.2	3.0	3.6	3.5	3.5	2.2	3.8	3.6
吸水率(%)	0.14	0.16	0.14	0.15	0.15	0.18	0.16	0.20	0.14	0.14
ハンダ耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○

項 目	比 較 例			
	1		2	
積層板の名称	(II'-1)	(II'-1)	(II'-2)	(II'-2)
樹脂吐出量(%)	3.4	1.4	3.2	0.9
吸水率(%)	0.14	0.26	0.15	0.28
ハンダ耐熱性	○	×	○	×

\*

## &lt;発明の効果&gt;

本発明の熱硬化性樹脂組成物を用いると、長時間に亘る含浸作業が可能で、吸水性およびハンダ耐熱性に優れ、バラツキの少ない積層板が得られるという利点がある。

\*

フロントページの続き

(72)発明者 林 宗和  
千葉県千葉市高洲4-3-2-511

(72)発明者 出村 智  
千葉県市原市辰巳台東4-4

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-140264

(43)Date of publication of application : 08.06.1993

(51)Int.Cl.

C08G 59/16  
C08F299/02  
C08G 59/42  
C08G 59/68

(21)Application number : 02-292468

(71)Applicant : DAINIPPON INK &amp; CHEM INC

(22)Date of filing : 30.10.1990

(72)Inventor : OTAKE RIICHI  
SHIMANE YOSHINORI  
SEKIGUCHI HISAFUMI  
KITAZAWA SEIICHI  
HAYASHI MUNEKAZU  
DEMURA SATOSHI

(30)Priority

Priority number : 02178070 Priority date : 05.07.1990 Priority country : JP

## (54) PRODUCTION OF THERMOSETTING RESIN COMPOSITION AND LAMINATED BOARD

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the subject compsn. which allows, over a long time, the stable production of a laminated board excellent in the resistance to water absorption and soldering heat by compounding a specific epoxy-vinyl ester resin with a polybasic acid anhydride, a polymn. initiator, and a latent cure accelerator.

CONSTITUTION: An epoxy resin is reacted with an unsatd. monobasic acid in a molar ratio of the carboxyl groups of the acid to the epoxy groups of the resin of 0.05-0.6 to give an epoxy-vinyl ester resin, which is compounded with a polybasic acid anhydride, a polymn. initiator, and a latent cure accelerator. An esp. pref. epoxy-vinyl ester resin is one in which the monobasic acid has been combined with a part of epoxy groups of the epoxy resin and which has a high content of molecules having both vinyl and epoxy groups.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The epoxy vinyl ester resin (A) which the epoxy resin and the partial saturation monobasic acid were made to react by the ratio from which the number of the carboxyl groups in a partial saturation monobasic acid becomes 0.05-0.6 pieces to one epoxy group in an epoxy resin, and obtained them, and a polybasic acid anhydride (B) and the thermosetting resin constituent characterized by coming to contain a polymerization initiator (C) and a latency hardening accelerator (D).

[Claim 2] The constituent according to claim 1 which is the thing to which a latency hardening accelerator (D) comes to carry out surface treatment of the addition product of an amine system compound and the compound which has an epoxy group with the compound which has an isocyanate radical.

[Claim 3] Claim 1 or two publications which epoxy vinyl ester resin (A) makes an epoxy resin and a partial saturation monobasic acid react, and obtains under existence of the esterification catalyst which does not promote the reaction of this epoxy vinyl ester resin (A) and a polybasic acid anhydride (B) Constituent.

[Claim 4] The constituent according to claim 3 whose esterification catalyst is a phosphine derivative.

[Claim 5] The constituent according to claim 1, 2, 3, or 4 whose polybasic acid anhydride (B) is methyl hexahydro phthalic anhydride.

[Claim 6] Furthermore, the constituent according to claim 5 which is a liquefied resin constituent which contains a polymerization nature vinyl monomer (E) as a reactant diluent, and does not contain any solvents other than a polymerization nature vinyl monomer.

[Claim 7] The epoxy vinyl ester resin which the epoxy resin and the partial saturation monobasic acid were made to react by the ratio from which the number of the carboxyl groups in a partial saturation monobasic acid becomes 0.05-0.6 pieces to one epoxy group in an epoxy resin, and obtained them (A), The process of the laminate characterized by carrying out heat hardening of a polybasic acid anhydride (B) and the thermosetting resin constituent (I) which comes to contain a polymerization initiator (C) and a latency hardening accelerator (D) after infiltrating a fiber base material.

[Claim 8] A latency hardening accelerator (D) is amine system combination. Process according to claim 7 which is the thing which comes to carry out surface treatment of the addition product of an object and the compound which has an epoxy group with the compound which has an isocyanate radical.

[Claim 9] The process according to claim 7 or 8 which epoxy vinyl ester resin (A) makes an epoxy resin and a partial saturation monobasic acid react, and acquires under existence of the esterification catalyst which does not promote the reaction of this epoxy vinyl ester resin (A) and a polybasic acid anhydride (B).

[Claim 10] The process according to claim 9 whose esterification catalyst is a phosphine derivative.

[Claim 11] The process according to claim 7, 8, 9, or 10 whose polybasic acid anhydride (B) is methyl hexahydro phthalic anhydride.

[Claim 12] Furthermore, the process according to claim 11 which is the liquefied resin constituent which contains a polymerization nature vinyl monomer (E) as a reactant diluent, and does not contain any solvents other than a polymerization nature vinyl monomer.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Industrial Application]

This invention relates to the process of the laminate which is excellent in the absorptivity acquired using the thermosetting resin constituent and this which are excellent in especially storage stability at a printed circuit board etc. about the process of the laminate using the thermosetting resin constituent and this which are used for a useful laminate, pewter thermal resistance, etc.

[Description of the Prior Art]

the polybasic acid anhydride which is manufactured by heating pressing after the glass epoxy system laminate used as a substrate for printed circuits passes through the prepreg formed into B stage, and is excellent in thermal resistance, electrical characteristics, etc. as an epoxy resin curing agent — use \*\*\*\* — things are known.

Since the above-mentioned heating pressing takes long duration and a problem is in productivity, the manufacture approach of the prepreg which added an epoxy resin, the resin which has at least two or more partial saturation radicals in 1 molecule at an epoxy resin curing agent, and a polymerization initiator, and raised the moldability is proposed (JP.62-285929A).

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

However, by the above-mentioned approach, since the resin which has at least two or more unsaturated bonds is used into 1 molecule, although the hardenability of the prepreg obtained is quick, it has the technical problem that thermal resistance is not enough and the storage stability of the hardenability resin constituent moreover used is not enough as physical properties of the laminate of the last hardened material.

[The means for solving a technical problem]

As a result of inquiring wholeheartedly in view of such a situation, this invention persons an epoxy resin and a partial saturation monobasic acid. Since, as for the thermosetting resin constituent which comes to use the epoxy vinyl ester resin which was made to react by the ratio from which the number of the carboxyl groups in a partial saturation monobasic acid becomes 0.05–0.8 pieces to one epoxy group in an epoxy resin, and was obtained combining a latency hardening accelerator, storage stability is improved. It finds out that the laminate which is excellent in water absorption or pewter thermal resistance is stabilized [ long duration ], and it can manufacture, and came to complete this invention.

Namely, this invention About an epoxy resin and a partial saturation monobasic acid, it is epoxy. The epoxy vinyl ester resin (A) which was made to react by the ratio from which the number of the carboxyl groups in a partial saturation monobasic acid becomes 0.05–0.8 pieces to one epoxy group in resin, and was obtained, and a polybasic acid anhydride (B). The thermosetting resin constituent characterized by coming to contain a polymerization initiator (C) and a latency hardening accelerator (D). It reaches. Epoxy vinyl ester resin which the epoxy resin and the partial saturation monobasic acid were made to react by the ratio from which the number of the carboxyl groups in a partial saturation monobasic acid becomes 0.05–0.8 pieces to one epoxy group in an epoxy resin, and obtained them (A). After infiltrating into a fiber base material a polybasic acid anhydride (B) and the thermosetting resin constituent (I) which comes to contain

[http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejie](http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie)

2006/02/02

Moreover, epoxy vinyl ester resin (A) is obtained. Although a thing typical as a partial saturation monobasic acid used for a \*\* sake has an acrylic acid, a methacrylic acid, cinnamic acid, a crotonic acid, monomethylmaleate, monobutyl maleate, a sorbic acid, or monochloro (2-ethylhexyl) maleate, these can be used also in two or more sorts of mixing, even if independent.

Furthermore, in case epoxy vinyl ester resin (A) is obtained, using polymerization inhibitor, respectively for the purpose which prevents the gelation under reaction, or the purpose of adjustment of the preservation stability of a product or hardenability is recommended. If a thing typical as this polymerization inhibitor is mentioned, there is quinones; like the phenols: para benzoquinone like hydroquinone, a p-tert-butyl catechol, the hydroquinone; hydroquinone monomethyl ether like Monod t-butyl hydroquinone, and G t-p-cresol, a naphthoquinone, and p-tert quinone or copper salt like copper naphthemat. Epoxy vinyl ester resin (A) is a ketone. Although you may dissolve and use for the solvent of a kind and ester, it is desirable to use a polymerization nature vinyl monomer (E). As a polymerization nature vinyl monomer in this case, for example Styrene, vinyltoluene, t-butyl styrene, KURORU styrene or the styrene like a divinylbenzene, and its derivative; Ethyl (meta) acrylate, Propyl (meta) acrylate, isopropyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, isobutyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, lauryl (meta) acrylate, Low-boiling point ester monomer, or TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate of an acrylic acid like 2-hydroxyethyl (meta) acrylate or 2-hydroxypropyl (meta) acrylate (meta). The acrylate (meta) of the polythyl alcohol like diethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, 1, and 4-butane JIORUJI (meta) acrylate or 1, and 6-hexane JIORUJI (meta) acrylate is mentioned. Styrene, vinyltoluene, and the low-boiling point ester monomers of an acrylic acid (meta) are desirable at the point that viscosity is low about also in.

If a thing typical as a polybasic acid anhydride (B) used by this invention is mentioned Phthalic anhydride, hexahydro phthalic anhydride, tetrahydro phthalic anhydride, Methyl hexahydro phthalic anhydride, methyl cyclohexene-dicarboxylic anhydride, An anhydrous NAJIKKU acid, an anhydrous methyl NAJIKKU acid, trimellitic anhydride, pyromellitic dianhydride, Anhydrous maleate, a succinic anhydride, itaconic acid anhydride, an anhydrous citraconic acid, A dodeceny succinic anhydride, anhydrous chloroendic acid, anhydrous benzophenone tetracarboxylic acid, Anhydrous cyclo PENTA tetracarboxylic acid, the 5-(2, 5-dioxo tetrahydro furil)-3-methyl-3-cyclohexene -1, 2-dicarboxylic acid, there is an ethylene-glycol-bis(trimellitate) anhydride or a glycerol trimellitate anhydride, and these are independent — or two or more sorts are mixed and it uses. As a desirable thing, they are methyl hexahydro phthalic anhydride and methyl, for example. Especially methyl hexahydro phthalic anhydride is desirable at the point that the thermosetting resin constituent which liquefied acid anhydrides, such as tetrahydro phthalic anhydride and an anhydrous methyl NAJIKKU acid, were mentioned, and excelled [ inside / especially ] in storage stability is obtained. Moreover, what dissolved solid acid anhydrides, such as the 5-(2, 5-dioxo tetrahydro furil)-3-methyl-3-cyclohexene -1 and 2-dicarboxylic acid, with the liquefied acid anhydride is used preferably.

As a polymerization initiator (C) used by this invention, for example Cyclohexanone peroxide, 3,3,5-trimethylcyclohexanone peroxide, MECHIRONKISA non peroxide, The 1 and 1-screws (tert-butyl peroxide) 3 and 3, a 5-trimethyl cyclohexane, A cumens hydroperoxide, dicumyl peroxide, lauroyl peroxide, 3, 3, 5-trimethylhexanoyl peroxide, benzoyl peroxide, G millimeter still peroxi dicarbonate, tert-butyl peroxide (2-ethylhexanoate), Tert-butyl peroxide - 3, 3, 5-trimethyl hexanoate, t Organic peroxide, such as -p-teroxy benzoate and cumyl peroxy octoate, is mentioned.

As a latency hardening accelerator (D) used by this invention For example, the frozen mold latency hardening accelerator which the amine system compound was mixed [ hardening accelerator ] with the (a) epoxy resin, and it froze [ hardening accelerator ] immediately, and stopped the reaction, (b) The microcapsule type latency hardening accelerator which microencapsulated the amine system compound, (c) The mono-KYURA sheave mold latency hardening accelerator which made the compound stick to a mono-KYURA sheave, A latency hardening accelerator etc. is mentioned. (d) — the compound which has an isocyanate radical for

[http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejie](http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie)

2006/02/02

a polymerization initiator (C) and a latency hardening accelerator (D), the process of the laminate characterized by carrying out heat hardening is offered.

As epoxy vinyl ester resin (A) used by this invention, one epoxy group in an epoxy resin is received in an epoxy resin and a partial saturation monobasic acid. What each thing which was made to carry out an esterification reaction and was obtained by the ratio from which the number of the carboxyl groups in a partial saturation monobasic acid becomes 0.05–0.8 pieces could use, was made to carry out an esterification reaction by the ratio from which the number of the carboxyl groups to one epoxy group becomes 0.2–0.8 pieces especially, and was obtained is desirable.

When there are few 0.05 carboxyl groups in the partial saturation monobasic acid to one epoxy group in an epoxy resin In case hot forming of the resin constituent for sinking in is finally carried out using that into which the fiber base material was infiltrated Contribution of hardening by the polymerization based on the vinyl group which happens in advance of the reaction of an epoxy group is small. Since the resin which sank in at the time of hot forming flows too much, the component which has both an epoxy group and a vinyl group in a monad is [ than 0.8 pieces ] more [ conversely ] decreases preferably. Since the component which has only a vinyl group increases, the crosslinking reaction through the polybasic acid anhydride (B) of the epoxy compound which added the vinyl group, and the epoxy compound which does not add this etc. decreases, and it is glass transition temperature (T<sub>g</sub>).

Since it \*\*\*\*, it is not desirable.

Therefore, although a partial saturation monobasic acid is added to a part of epoxy group in an epoxy resin and it has both a vinyl group and an epoxy group in a monad as epoxy vinyl ester resin used by this invention, what has many content is desirable especially. As an esterification catalyst of an epoxy resin and a partial saturation monobasic acid, usually, tertiary amine, The ion exchange resin which has quaternary ammonium salt, the 3rd class, or the 4th class amino group. Although it can be used as epoxy vinyl ester resin (A) even if the Linn system compounds, such as a trialkyl hydrazo NIUMU salt, a thioether, sulfonium salt, a phosphine derivative, and the 4th class phosphonium salt, etc. are mentioned and it uses which esterification catalyst in this invention Especially The reaction of epoxy vinyl ester resin (A) and a polybasic acid anhydride (B). Namely, the catalyst which does not promote the reaction of the hydroxyl group in \*\* (A), and the acid-anhydride radical in \*\* (B). The Linn system compound and the epoxy vinyl ester resin which was made to carry out an esterification reaction and was especially obtained under existence of a phosphine derivative preferably contain this preferably. Especially since the storage stability of the hardenability resin constituent which it comes to carry out is raised remarkably, it is desirable.

Although the 60–140 degrees C of the above-mentioned esterification reactions are usually performed preferably in a 80–120-degree C temperature requirement, it is not limited especially.

The epoxy resin which will be obtained from epichlorohydrin or beta-methyl epichlorohydrin, bisphenol A and Bisphenol F, or Bisphenol S if a thing typical as an epoxy resin used in order to obtain the above-mentioned epoxy vinyl ester resin (A) is mentioned: Pori glycidylethers of a phenol or alkylphenol novolak resin;

Ethylene glycol, propylene glycol, a polyethylene glycol, A polypropylene glycol, neopentyl glycol, a glycerol, Pori glycidylethers of the polyhydric alcohol like the addition product of the ethyleneoxide of trimethylolmethane, trimethylol propane, or bisphenol A, or propylene oxide; An adipic acid, A phthalic acid, a tetrahydrophthalic acid, Hexahydro A phthalic acid or the poly glycidyl ester acid of the polycarboxylic acid like dimer acid; by carrying out epoxidation of a cyclohexane or its derivative with a peracetic acid etc. the epoxy compounds (3, 4-epoxy-6-methyl-cyclohexyl -3, and 4-epoxy-6-methyl-cyclohexane carboxylate -) of the cyclohexane system obtained, 3,4-epoxycyclohexyl methyl -3, 4-cyclohexane carboxylate, the epoxy compounds (cyclopentadiene oxide -) of the cyclopentadiene system obtained by carrying out epoxidation of: cyclopentadienes, such as 1-epoxy ethyl -3 and 4-epoxy cyclohexane, dicyclopentadienes, or those derivatives with a peracetic acid etc. Dicyclopentadiene oxide, 2, 3-epoxy cyclopentyl ether, etc.; there is limonene dioxide; or glycidyl ether ester of a hydroxybenzoic acid, and independent or two sorts or more are mixed and used.

[http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejie](http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie)

2006/02/02

the addition product of an amine system compound and the compound which has an epoxy group — surface treatment — carrying out — also becoming — Handling is easy especially, it is workable, the hardening facilitatory effect at the time of heating is suitable, and especially the latency hardening accelerator of the above (d) is desirable at a point without the fall of physical properties.

As an amine system compound used for obtaining the latency hardening accelerator of the above (d) For example, ethylenediamine, diethylenetriamine, triethylenetetramine, Tetraethylenepentamine, Zyro pyrene Fatty amines, such as diamine and diethylamino propylamine, A MENSENJI amine, isophorone diamine, screw (4-amino-3-methylcyclohexyl) methane, Alkylcyclic amines, such as N-aminoethyl piperazine, meta-xylene diamine, The fatty amine containing rings, such as tetra-chloro-para xylene diamine, A meta-phenylenediamine, diamino diphenylmethane, diamino diphenyl sulfone, Aromatic amines, such as bis-aminomethyl diphenylmethane, 2-methylimidazole, 2-ethyl-4-methylimidazole, 2-undecylimidazole, Imidazole compounds, such as 2-heptadecylimidazole, 2-phenylimidazole, 1-benzyl-2-methylimidazole, 1-cyanoethyl-2-methylimidazole, and 1-cyanoethyl-2-ethyl-4-methylimidazole, etc. are mentioned.

moreover, the compound which has one or more epoxy groups as a compound which has an epoxy group — each — it can be used — for example, aliphatic series glycidyl ether and aromatic series mono-epoxy compounds, such as glycidyl ether and a glycidyl alkylate, the aforementioned epoxy resin, etc. mention — having — inside — a non-solvent — a liquefied or solid epoxy resin is desirable.

The addition product of an amine system compound and an epoxy compound can be obtained by the well-known general approach for example, conventionally.

The reaction ratio of an amine system compound and an epoxy compound is a ratio from which the 1.0–1.5 number of epoxy groups becomes 1.2–1.4 pieces preferably to one active hydrogen of an amine system compound. Although a non-solvent may perform an addition reaction, an amine system compound is dissolved in a suitable solvent, and the approach of dropping or division adding an epoxy compound etc. is usually used. An aromatic solvent and ketones of a solvent are desirable, for example, toluene, a xylene, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, etc. are mentioned. When an addition reaction is carried out with a non-solvent, the obtained addition product is ground and used for a necessary grain size. When carrying out an addition reaction in a solvent, the approach of carrying out spray drying by the spray dry method, the approach of removing and grinding a solvent, etc. are adopted after reaction termination. Particle A path is usually 30 micrometers or less, and is 1–8 micrometers especially preferably 0.1–10 micrometers preferably.

In 30 micrometers or more, it is easy to produce a problem in dispersibility.

Furthermore, as a compound which has an isocyanate radical For example, aromatic series or aliphatic series mono-isocyanate, aromatic series, or aliphatic series poly isocyanate. The poly isocyanate which is the addition product of polyol and the poly isocyanate. The view lat mold poly isocyanate obtained at the reaction of the poly isocyanate and water, Cyclopolymerization mold poly isocyanate etc. is mentioned. Specifically Phenyl isocyanate, Hexamethylene di-isocyanate, such as tolyl isocyanate, tetramethylene di-isocyanate, Hexamethylene di-isocyanate, tolylene diisocyanate, xylene diisocyanate, Diphenylmethane diisocyanate, isopropylidene cyclohexyl isocyanate. The addition product of lysine isocyanate, tolylene diisocyanate, and trimethylol propane. Toluene diisocyanate, and the addition product of pentaerythritol and tolylene diisocyanate. The addition product of a polyethylene glycol. The poly isocyanate compounds, such as tolylene diisocyanate, and a prepolymer of a polyethylene glycol mackeral peat, etc. are mentioned. The poly isocyanate which is the addition product of aromatic series or aliphatic series poly isocyanate, and the polyol and the poly isocyanate especially is desirable. Although especially the approach of carrying out surface treatment of the addition product of an amine system compound and an epoxy compound with the compound which has an isocyanate radical is not limited, the compound which has the isocyanate radical of the specified quantity first is dissolved in the solvent which does not dissolve the above-mentioned powder-like

[http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejie](http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie)

2006/02/02

